

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-289918  
 (43)Date of publication of application : 04.10.2002

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
 C30B 29/16  
 H01L 21/203  
 H01L 21/205

(21)Application number : 2001-088034

(71)Applicant : SHARP CORP  
 KAWASAKI MASASHI

(22)Date of filing : 26.03.2001

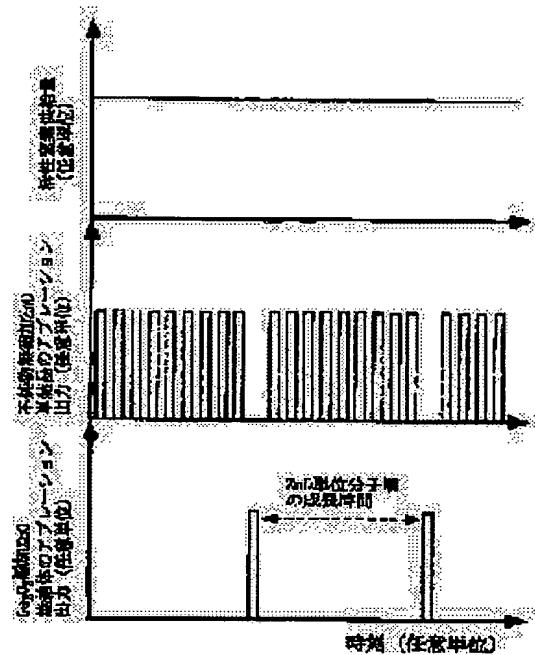
(72)Inventor : SAITO HAJIME  
 KAWASAKI MASASHI

## (54) METHOD OF MANUFACTURING p-TYPE SEMICONDUCTOR CRYSTAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method for a p-type semiconductor crystal, which has high activation factor in a wide-gap semiconductor.

**SOLUTION:** In the method of manufacturing a p-type semiconductor crystal by subjecting the semiconductor crystal to donor acceptor simultaneous doping, the semiconductor crystal (for example, ZnO) is supplied intermittently with donor impurities (for example, Ga), in the manufacturing process of the p-type semiconductor crystal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]



[of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-289918

(P2002-289918A)

(43)公開日 平成14年10月4日 (2002.10.4)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 33/00  
C 30 B 29/16  
H 01 L 21/203  
21/205

識別記号

F I  
H 01 L 33/00  
C 30 B 29/16  
H 01 L 21/203  
21/205

テマコト<sup>\*</sup>(参考)  
D 4 G 0 7 7  
5 F 0 4 1  
M 5 F 0 4 5  
5 F 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-88034(P2001-88034)

(22)出願日 平成13年3月26日 (2001.3.26)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71)出願人 501122377

川崎 雅司  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地

(72)発明者 斎藤 球

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葵 (外1名)

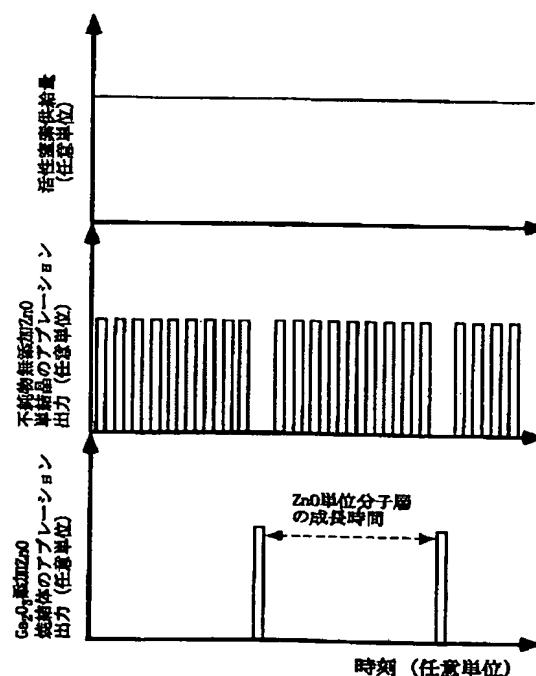
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 p型半導体結晶の製造方法および発光デバイス

(57)【要約】

【課題】 ワイドギャップ半導体において高い活性化率を有するp型半導体結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】 半導体結晶にドナー・アクセプタ同時ドーピングを行ってp型半導体結晶を製造する方法において、上記p型半導体結晶の製造過程において、上記半導体結晶(たとえば、ZnO)にドナー不純物(たとえば、Ga)を断続的に供給する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体結晶にドナー・アクセプタ同時ドーピングを行ってp型半導体結晶を製造する方法において、上記p型半導体結晶の製造過程において、上記半導体結晶にドナー不純物を断続的に供給することを特徴とするp型半導体結晶の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載のp型半導体結晶の製造方法において、前記アクセプタ不純物を前記ドナー不純物の供給周期と同期させて断続的に上記半導体結晶に供給することを特徴とするp型半導体結晶の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載記載のp型半導体結晶の製造方法において、前記ドナー不純物の供給周期は、前記半導体結晶の単位分子層成長時間よりも短いことを特徴とするp型半導体結晶の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1つに記載のp型半導体結晶の製造方法において、前記半導体結晶がII族およびVI族元素から成る化合物半導体であることを特徴とするp型半導体結晶の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1つに記載のp型半導体結晶の製造方法において、分子線エピタキシー法を用いて結晶成長を行うことを特徴とするp型半導体結晶の製造方法。

【請求項6】 請求項5記載のp型半導体結晶の製造方法において、前記分子線エピタキシー法がレーザ分子線エピタキシー法であることを特徴とするp型半導体結晶の製造方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1つに記載のp型半導体結晶の製造方法において、前記半導体結晶が酸化亜鉛系の半導体結晶であることを特徴とするp型半導体結晶の製造方法。

【請求項8】 請求項7記載のp型半導体結晶の製造方法において、アクセプタ不純物が窒素であり、ドナー不純物がガリウムであることを特徴とするp型半導体結晶の製造方法。

【請求項9】 請求項7または8記載のp型半導体結晶の製造方法において、アクセプタ不純物のドーピングは、電磁波によってプラズマ化された活性原子を結晶成長表面に照射することを特徴とするp型半導体結晶の製造方法。

【請求項10】 酸化亜鉛系p型半導体結晶層と、酸化亜鉛系n型半導体結晶層とが積層されたことを特徴とする発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高効率・低消費電力の発光デバイスを実現し得る高い活性化率を有するp型半導体結晶、特に酸化亜鉛(ZnO)系p型半導体結晶に関し、より詳しくは、そのようなp型半導体結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】バンドギャップがおよそ3eVかそれ以上である直接遷移型半導体は、青色～紫外発光素子を実現出来る材料として期待されている。このような材料にはIII-V族化合物半導体である窒化ガリウム(GaN)や、II-VI族化合物半導体であるセレン化亜鉛(ZnSe)、酸化亜鉛(ZnO)などがある。なかでもZnOは、励起子結合エネルギーが60meVと極めて高く、室温においても励起子発光が観察されるため、これを利用すれば現在実用化されているGaNやZnSeによる発光デバイスよりも高効率・低消費電力の発光デバイスを実現出来る可能性がある。

【0003】これらのワイドギャップ半導体では、キャリア注入型発光デバイスにおいて必要不可欠なp型半導体結晶を得ることが困難であった。とりわけ、II-VI族化合物半導体材料においては欠陥生成エネルギーが大きく、アクセプタドーピングによって自己補償効果が強く生じるため、p型伝導およびその導電率制御は極めて困難であった。

【0004】この問題を解決するため、低抵抗のp型伝導を実現する「同時ドーピング法」が発明され、ZnSe結晶およびGaN結晶において $10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の高濃度p型ドーピングが実現された(特開平10-53497および特開平10-101496)。同公報によれば、ドナー不純物とアクセプタ不純物を1:2の比で導入すると、まずII族(あるいはIII族)格子位置を置換したドナー原子とVI族(あるいはV族)位置を置換したアクセプタ原子が対を作り、静電エネルギーによる安定化が発生する。この状態でもう1個のアクセプタ原子を配位させると、格子欠陥を生じず安定に置換されるため、高濃度ドーピングが可能となって低抵抗のp型伝導が実現されることが示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、同時ドーピングにおいて上記の効果を得るためにには、該ドナー・アクセプタ複合体が特殊な結合状態を形成する必要がある。図7にII-VI族化合物半導体に同時ドーピングを適用した場合の結晶構造モデルを示す。図7で、太線の中抜きの円は大きさに関係なくII族元素を表わし、細線の中抜きの円は大きさに関係なくVI族元素を表わす。また、黒丸はドナーであるIII族元素を、斜線を施した円はアクセプタであるV族元素を表わす。また、同図のような配位を探らない余剰のドナーあるいはアクセプタは、格子欠陥を生じ、n型伝導の原因となってp型伝導を補償してしまうため、その導入比は厳密に1:2でなければならない。

【0006】上述のような配位状態は、ドナー・アクセプタ不純物を同時にドーピングするだけでは実現が困難である。それゆえ、アクセプタ単独ドーピングに比べて固溶限は増大するが活性化率は十分でなく、発光デバイ

スに適用可能な導電率と移動度を得ることは困難であった。

【0007】とりわけZnOについては、酸素の電気陰性度が大きいためアクセプタ不純物との置換を安定に行うことが他のワイドギャップ半導体に比べても困難であった。

【0008】本発明はこのような問題を解決すべくなされたものであり、従来困難とされてきたワイドギャップ半導体において高い活性化率を有するp型半導体結晶の作製およびこのようなp型半導体結晶を用いての高効率・低消費電力の発光デバイスの作製を目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ドナー・アクセプタ不純物の供給手法を鋭意検討した結果、結晶成長中にドナー不純物を断続的に供給することによって上述の配位状態を高い確率で採り得ることを見い出し本発明に至った。

【0010】すなわち、本発明に係るp型半導体結晶の製造方法は、半導体結晶にドナー・アクセプタ同時ドーピングを行ってp型半導体結晶を製造する方法において、上記p型半導体結晶の製造過程において、上記半導体結晶にドナー不純物を断続的に供給することを特徴としている。

【0011】本発明のp型半導体結晶の製造方法によれば、ドナー不純物を連続して半導体結晶に供給するのに比べて、(アクセプタ)-(ドナー)-(アクセプタ)複合体を形成しやすい。また該複合体の各々の原子は、母体半導体構成元素の格子位置に適切に置換される。このことにより、該複合体の1つのアクセプタが格子欠陥を生むことなく活性化し、高濃度で低抵抗のp型半導体結晶が得られる。

【0012】アクセプタ不純物を前記ドナー不純物の供給周期と同期させて断続的に供給すれば、孤立した余剰なアクセプタ原子を生じにくくさせることができる。このことにより、アクセプタドーピングにおいて生じ易い格子欠陥を抑制でき、活性化率の高いp型半導体結晶が得られる。

【0013】なお、ここで、「ドナー不純物の供給周期と同期」とは、供給タイミングおよび供給時間の完全なる一致という意味ではなく、ドナー不純物とアクセプタ不純物とが同時に存在すべくドナー不純物およびアクセプタ不純物の供給時間を少なくとも一部重複させるように、ドナー不純物の供給タイミングに併せてアクセプタ不純物を供給するという意味である。もちろん、両者の供給タイミングおよび供給時間は完全に一致していてよい。

【0014】また、ドナー不純物の供給周期を、半導体結晶の単位分子層成長時間よりも短くすれば、p型伝導を生じるドナー・アクセプタ複合体は単位分子層内に採り込まれる。このことにより、薄膜結晶内において均一

なドーピングが実現される。

【0015】一実施形態では、前記半導体結晶としてII族およびVI族元素から成る化合物半導体結晶が製造される。

【0016】II-VI族元素化合物半導体結晶は欠陥生成エネルギーが大きく、従来の同時ドーピング法では十分なアクセプタ活性化率が得られなかつた半導体結晶であるが、この半導体結晶のp型ドーピングにおいて本発明を適用することにより、高濃度で低抵抗なp型半導体結晶が得られる。

【0017】本発明の方法によって好適に製造されるII-VI族化合物半導体結晶の典型例は、ZnO、ZnMgO、ZnCdOなどの酸化亜鉛を母体とする半導体結晶、つまり、酸化亜鉛系半導体結晶である。この場合、アクセプタ不純物として窒素を使用し、ドナー不純物としてガリウムを使用すると、ドナー・アクセプタ複合体形成やアクセプタ準位の低下による低抵抗p型化の効果を最も顕著に得ることができる。

【0018】酸化亜鉛系半導体結晶における同時ドーピングにおいて、アクセプタ不純物のドーピング法として、電磁波によってプラズマ化された活性原子を結晶成長表面に照射するのが望ましい。このようにすれば、結晶欠陥が生じにくくなる。このことにより、ドナー不純物の断続供給によるアクセプタ活性化効果がより顕著となり、高濃度で低抵抗のp型酸化亜鉛系半導体結晶が得られる。

【0019】また、本発明のp型半導体結晶の製造方法において、結晶成長方法として、超高真空成長室を用いた分子線エピタキシー法を用いれば、ガスバルブやセルシャッターの開閉により、結晶成長中における不純物の断続的供給を急峻に制御することが可能である。よって、他の結晶成長方法に比べてドナー・アクセプタ複合体の形成をより確実に行なうことができる。特にレーザ分子線エピタキシー法であれば、パルスレーザの照射シーケンスによって不純物の断続的供給を極めて急峻に制御することが可能となる。

【0020】II-VI族元素化合物半導体結晶の中で特にp型ドーピングが困難であったZnO系半導体について、高濃度で低抵抗なp型半導体結晶を得るために本発明による製造方法を適用することは極めて効果的である。このことにより、同材料を用いてしか実現しない室温励起子デバイスについても作製が容易となり、酸化亜鉛系p型半導体結晶層と、酸化亜鉛系n型半導体結晶層とが積層された高効率・低消費電力の発光デバイスを提供できる。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面に基づき具体的に説明する。実施形態として、ドナー・アクセプタ同時ドーピング法を用いたp型ZnO薄膜の作製に本発明を適用した例を示す。

【0022】(実施形態1)図1は本実施形態において用いたレーザ分子線エピタキシ装置の概略図である。超高真空に排気可能な成長室1の上部に基板ホルダー2が配置され、該基板ホルダー2に基板3が固定されている。基板ホルダー2上部に配置されたヒーター4により基板ホルダー2の裏面が加熱され、その熱伝導により基板3が加熱される。

【0023】基板ホルダー2直下には適当な距離を置いてターゲットテーブル5が配置され、該ターゲットテーブル5上には薄膜原料のターゲット6が複数配置されている。該ターゲット6の表面は成長室1の側面上方に設けられたビューポート7を通じて照射されるパルスレーザ光8によりアブレーション(研削)され、瞬時に蒸発したターゲット6の原料のプルーム6aが基板3上に堆積することにより薄膜が成長する。

【0024】ターゲットテーブル5は回転機構を有し、パルスレーザ光8の照射シーケンスに同期して回転を制御することにより、異なる成分を持つターゲット原料を用い、薄膜を積層することが可能となる。

【0025】成長室1には、複数種類のガスを導入出来るよう、複数のガス導入管10, 11が設けられている。ガス導入管10はラジカル源9に接続されており、これによって、ガス導入管10から導入された窒素ガス( $N_2$ )が電磁波によってプラズマ化されるので、活性化された原子状ビームを基板3に照射することも可能である。

【0026】 $ZnO$ 薄膜成長においては、基板として $ZnO$ 単結晶やサファイアなどを用いることが出来るが、本実施形態においては、 $ZnO$ とのa軸方向の格子不整合が極めて小さい(0.09%) $ScMgAlO_4$ 単結晶基板の(0001)面を用いた。

【0027】基板加熱用のヒーター4としてNd:YA Gレーザ(波長1064 nm)を用い、基板ホルダー裏面でのスポット径および照射位置を制御して、基板3全体を均一に加熱した。

【0028】薄膜成長中には酸素ガスを分圧 $1 \times 10^{-5}$  Torrとなるようガス導入管11から導入した。また、アクセプタ不純物となる窒素(N)として、ガス導入管10から導入される窒素( $N_2$ )ガスをラジカル源9によってプラズマ化して活性窒素を生成し、これを基板3上に照射した。分圧は $3 \times 10^{-5}$  Torrとした。

【0029】ターゲット原料としては、不純物無添加の $ZnO$ 単結晶およびドナー不純物となるGaを $Ga_2O_3$ として添加した $ZnO$ 焼結体を用いた。該 $Ga_2O_3$ 添加 $ZnO$ 焼結体は、 $Ga_2O_3$ 添加量を変えて複数用意した。アブレーションを行うパルスレーザにはKrFエキシマレーザ(波長: 248 nm, パルス数: 10 Hz, 出力 $0.9 \text{ mJ/cm}^2$ )を用いた。このとき、回転機構によるターゲットテーブル5の駆動シーケンスとKrFエキシマレーザのパルス照射シーケンスを外部制御装置

(図示せず)によって同期させ、ターゲット6を任意のシーケンスで交互にアブレーションした。本実施形態の原料供給シーケンスを図2に示す。図2は、 $Ga_2O_3$ 添加 $ZnO$ 焼結体の照射と不純物無添加 $ZnO$ 単結晶の照射とがそれぞれのパルス照射の回数は互いに異なるものの交互に行われ、また、その間ずっと連続して一定量の活性窒素の供給が行われていることを示している。

【0030】図3に、 $Ga_2O_3$ 添加量の異なる $ZnO$ 焼結体ターゲットについて、アブレーション比と2次イオン質量分析(SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy)によって同定したGaドーピング濃度との関係を示す。ここで、「アブレーション比」は、 $Ga_2O_3$ 添加 $ZnO$ 焼結体ターゲットのアブレーションパルス数を基準とした不純物無添加の $ZnO$ 単結晶のアブレーションパルス数と定義される。図3から、Gaドーピング濃度がアブレーション比に反比例することがわかる。

【0031】アクセプタ不純物であるNのドーピング濃度は、基板温度(つまり結晶の成長温度)によって制御した。図4に、SIMSによって同定したNドーピング濃度の基板温度(成長温度)依存性を示す。

【0032】図3と図4の結果から、任意のGaドーピング濃度に対応したアブレーション比と、該Gaドーピング濃度に対して2倍となるNドーピング濃度を得る基板温度が決定される。

【0033】図5に、SIMSによるNドーピング濃度とホール測定によって求めた正孔キャリア濃度との関係を示す。図5中の実線によって示される曲線は交互アブレーションによるGaドナーの断続供給による同時ドーピングの結果であり、破線によって示される曲線はGaドナーの連続供給(すなわち、不純物無添加 $ZnO$ 単結晶のアブレーションがなく、したがって、アブレーション比が0)による同時ドーピングの結果である。

【0034】図5からわかるように、Nドーピング濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のときの正孔キャリア濃度は、Gaドナー連続供給の場合には約 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であるのに対して、Gaドナー断続供給の場合には約 $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と、Gaドナー連続供給の場合の略3倍強になっており、また、Nドーピング濃度が $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のときの正孔キャリア濃度は、Gaドナー連続供給の場合には約 $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であるのに対して、Gaドナー断続供給の場合には約 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と、Gaドナー連続供給の場合の略7倍になっている。つまり、Gaドナーを断続的に供給した方が、連続供給に比べて正孔キャリア濃度を高めでき、Nアクセプタの活性化率を3~7倍程度高めできる。この理由については、以下のように考えられる。

【0035】ラジカル源9を通して成長表面に照射された活性窒素は、直ちに膜中に取り込まれず、吸着と脱離を繰り返しながら表面を漂っている。活性窒素の表面占有密度がある一定値以上になったところでGaドナーを

照射すると、表面に到達したG aは拡散する間もなく近傍の2つの活性窒素と結合し、図7に示した配位状態が高い確率で促進される。一方、連続供給の場合においては、照射されたG aが活性窒素と同様に成長表面を拡散しており、このような状態ではG a:Nが1:1で結合した時点で安定化してしまう確率が高いと考えられる。

【0036】ドナー不純物の断続供給については、単位分子層のZ nOが成長する時間内（図2を参照）にG aドナーを1回以上照射するようなシーケンスとすることが好ましい。すなわち、各単位分子層がドナー・アクセプタ複合体を1つ以上含有することにより、均一なアクセプタドーピングが実現され、低抵抗のp型結晶が作製される。このような不純物の断続供給は、バルブやシャッターの開閉により実現可能であるが、CVD法などの気相成長ではガスが基板へ到達する時間や経路によって供給制御の急峻性に限界があるのに対し、分子線エピタキシー法は超高真空中で材料から基板へ直進する分子ビームによって結晶成長が実現されるため、セルシャッターの開閉により不純物の断続的供給を急峻に制御することが可能である。特に本実施形態で使用しているレーザ分子線エピタキシー法であれば、パルスレーザの照射シーケンスによって不純物の断続的供給を極めて急峻に制御することが可能となる。従って、他の結晶成長方法に比べて同時ドーピングの高効率化をより確実に行うことが出来る。

【0037】（実施形態2）実施形態2においては、アクセプタ不純物である活性窒素をG a<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加Z nO焼結体ターゲットのアブレーション周期に同期させて断続的に供給したこと以外は実施形態1と同様にして、p型Z nO薄膜を作製した。したがって、以下の説明では、図1に使用された参考番号を適宜使用することにする。

【0038】活性窒素の断続供給は、ラジカル源9の頭部に装備したセルシャッター（図示せず）の開閉を制御することにより行った。本実施形態の原料供給シーケンスを図6に示す。図6からわかるように、本実施形態では活性窒素の供給時間（セルシャッターの開時間）をG a<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加Z nO焼結体ターゲットのアブレーション時間（レーザパルス幅）と完全に一致させている。しかし、このように両者が完全に一致しなくとも、一部が重なるように原料供給シーケンスを制御してもよい。

【0039】本実施形態によって作製されたp型Z nO薄膜について、SIMSによるNドーピング濃度とホール測定によって求めた正孔キャリア濃度との関係を求めたところ、図5とほぼ同様の結果が得られ、アクセプタ不純物の連続供給に比べてNアクセプタの活性化率が高くなることがわかった。

【0040】本実施形態においては、実施形態1に比べて図7のような状態で配位したドナー・アクセプタ複合体の数は少なく、G a:Nが1:1で結合した複合体の占める割合が増加していると思われる。にも拘わらず、高

いアクセプタ活性化率を有するのは、実施形態1の場合に比べて活性窒素の表面占有密度が小さいため、格子間原子となって結晶欠陥を生成するアクセプタ不純物（N）の量を抑制することが出来るためであると考えられる。

【0041】このようなアクセプタ不純物による自己補償効果（電子・正孔再結合エネルギーがアクセプタ補償に要する欠陥生成エネルギーより大きいためにドーピングによってドナー性空孔欠陥が生じ、アクセプタを相殺すること）は、ワイドギャップ半導体、特にII-VI族化合物半導体結晶において顕著であるが、本発明を適用することにより活性化率の高いp型結晶を作製することが出来る。特に実施形態1、2において本発明が適用されたZ nOについて、同材料に期待される室温励起子デバイスを作製するためには、電子-正孔間のクーロン相互作用が高密度な電流注入によってスクリーニングされないよう、高いキャリア活性化効率を実現する必要がある。従って、低抵抗のp型半導体結晶を得るために本発明による製造方法を適用することは極めて効果的である。

【0042】Z nOにおける同時ドーピングにおいて不純物の組み合わせは複数存在するが、本発明はいずれの不純物の組み合わせによる複合体形成に対しても同様の効果を有する。しかし、最も効果が高く且つ不純物の断続供給手法の適用が容易である点で、実施形態1、2で使用したG aドナー・Nアクセプタの組み合わせが最も好ましい。更に、アクセプタ不純物をラジカル源によって活性原子状ビームとして照射する手法は、ドーピングによる欠陥生成の割合が少なく、本発明によるアクセプタ活性化を補償しないので好ましい。

【0043】実施形態1、2では、Nアクセプタ源としてN<sub>2</sub>ガスを用いたが、他にN<sub>2</sub>OガスやNO<sub>2</sub>ガスを用いても、本発明の高効率化効果は發揮される。

【0044】また、実施形態1、2で説明した半導体結晶の製造方法は、バンドギャップエンジニアリングを適用したZ nMgOやZ nCdOなどの混晶に対してもZ nO同様に適用でき、Z nO結晶の製造の場合と同様の効果を有する。

【0045】また、実施形態1、2で説明した半導体結晶の製造方法は、上述したII-VI族化合物半導体結晶の他、III-V族化合物半導体結晶の製造にも同様に使用できる。この場合には、ドナー不純物としてはVI族元素（たとえばSe, Te）あるいはIV族元素（例えばSi）を、アクセプタ不純物としてはII族元素（例えばBe, Mg, Zn, Cd）を用いればよい。

【0046】上記実施形態1あるいは2による方法によって製造されたZ nO系のp型半導体は高いアクセプタ濃度を有するため抵抗が低く、したがって、Z nO系のn型半導体と組み合わせることにより、発光効率が高く消費電力の小さい発光デバイスを提供することができ

る。図8は、そのような発光デバイスの一例の概略を示したものであり、同図において、21はn型ZnO層、22はp型ZnO層である。p型ZnO層22におけるNドーピング濃度とGaドーピング濃度との割合は2:1となっている。層21、22を構成する半導体としては、上記説明から明らかなように、ZnO以外に、ZnMgOやZnCdOを使用できる。

## 【0047】

【発明の効果】以上において説明したように、本発明のp型半導体結晶の製造方法によれば、ドナー・アクセプタ同時ドーピング法におけるアクセプタ不純物の活性化率が向上するので、高濃度で均一ドーピングされた低抵抗のp型半導体結晶が得られる。また、本発明の製造方法に分子線エピタキシー法、とりわけレーザ分子線エピタキシー法を使用することにより、不純物の断続的供給を極めて急峻に制御することが可能となり、他の結晶成長方法に比べて活性化率の高いp型半導体結晶が得られる。

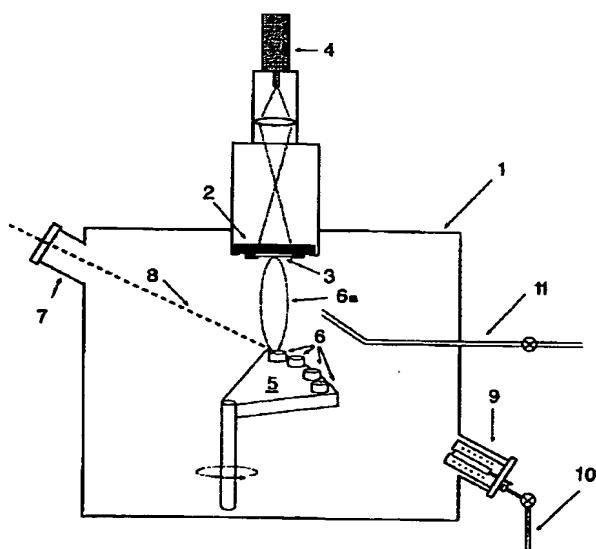
【0048】これまで十分なアクセプタ活性化率が得られなかつたII-VI族元素化合物半導体結晶、とりわけZnOについては、高濃度で低抵抗のp型半導体結晶を得るために本発明による製造方法を適用することは極めて効果的である。このことにより、同材料を用いてしか実現し得ない室温励起子デバイスについても作製が容易となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態において用いたレーザ分子線エピタキシー装置の概略図である。

【図2】 本発明の実施形態1における結晶成長時の原料供給シーケンスである。

【図1】



【図3】  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 添加ZnO焼結体ターゲットについて、アブレーション比とGaドーピング濃度との関係を示すグラフである。

【図4】 本発明の実施形態において、Nドーピング濃度の基板温度依存性を示すグラフである。

【図5】 本発明の実施形態および比較例において、Nドーピング濃度と正孔キャリア濃度との関係を示すグラフである。

【図6】 本発明の実施形態2における結晶成長時の原料供給シーケンスである。

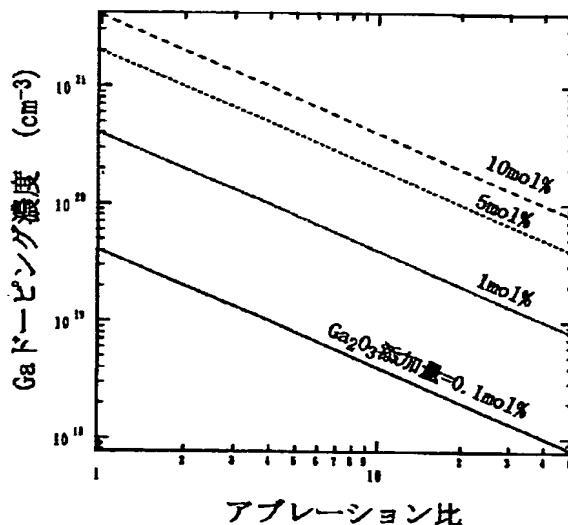
【図7】 II-VI族化合物半導体に同時ドーピングを適用した場合の結晶構造モデルである。

【図8】 n型半導体結晶と本発明の方法を用いて作製したp型半導体結晶とからなる発光デバイスの概略断面図である。

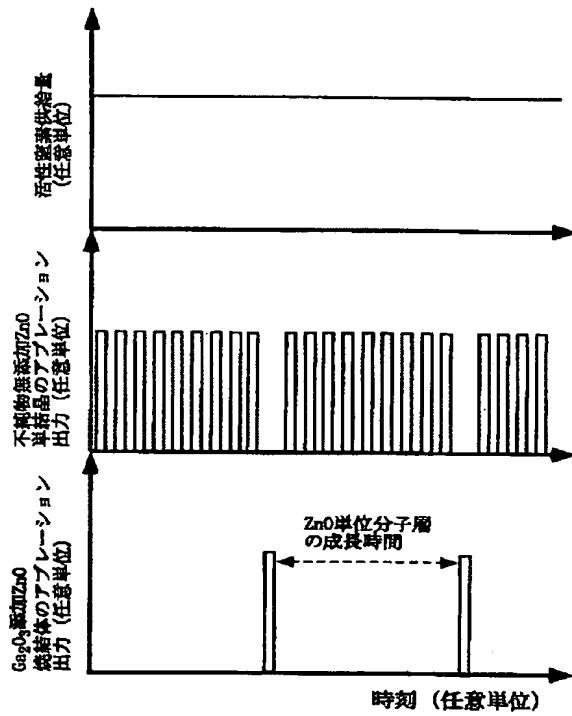
## 【符号の説明】

- 1 成長室
- 2 基板ホルダー
- 3 基板
- 4 ヒーター(Nd:YAGレーザ)
- 5 ターゲットテーブル
- 6 原料ターゲット
- 7 ビューポート
- 8 パルスレーザ光
- 9 ラジカル源
- 10 ガス導入管
- 11 ガス導入管
- 21 p型ZnO層
- 22 n型ZnO層

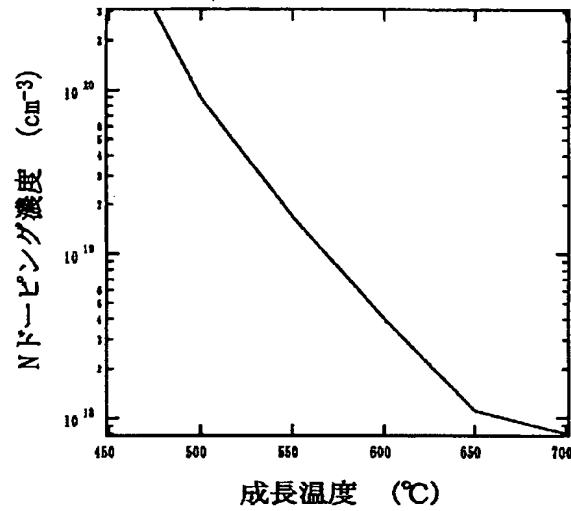
【図3】



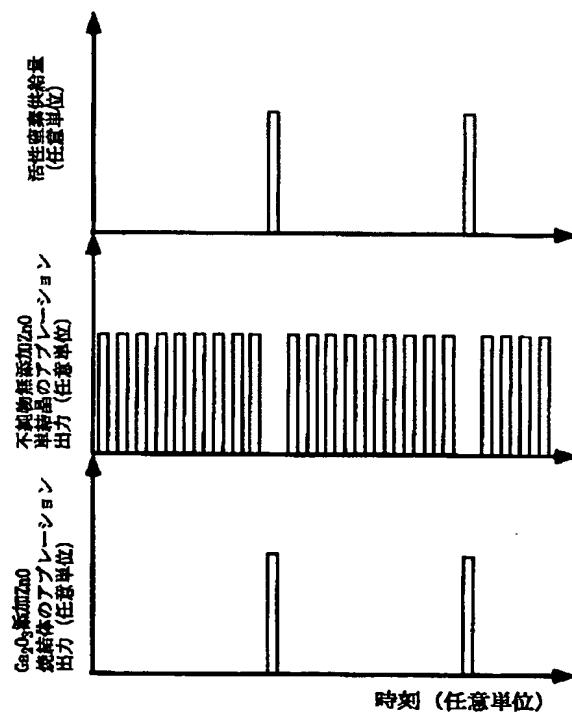
【図2】



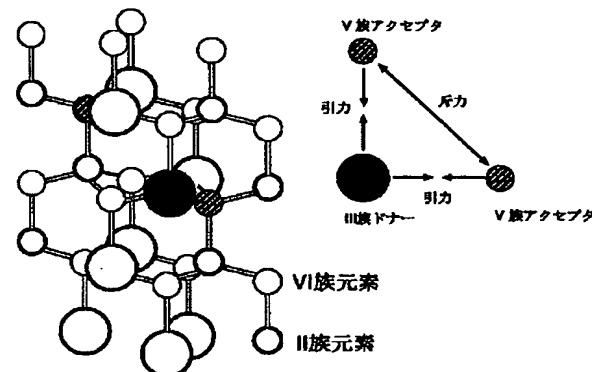
【図4】



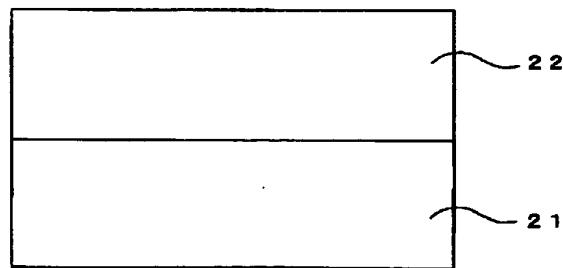
【図6】



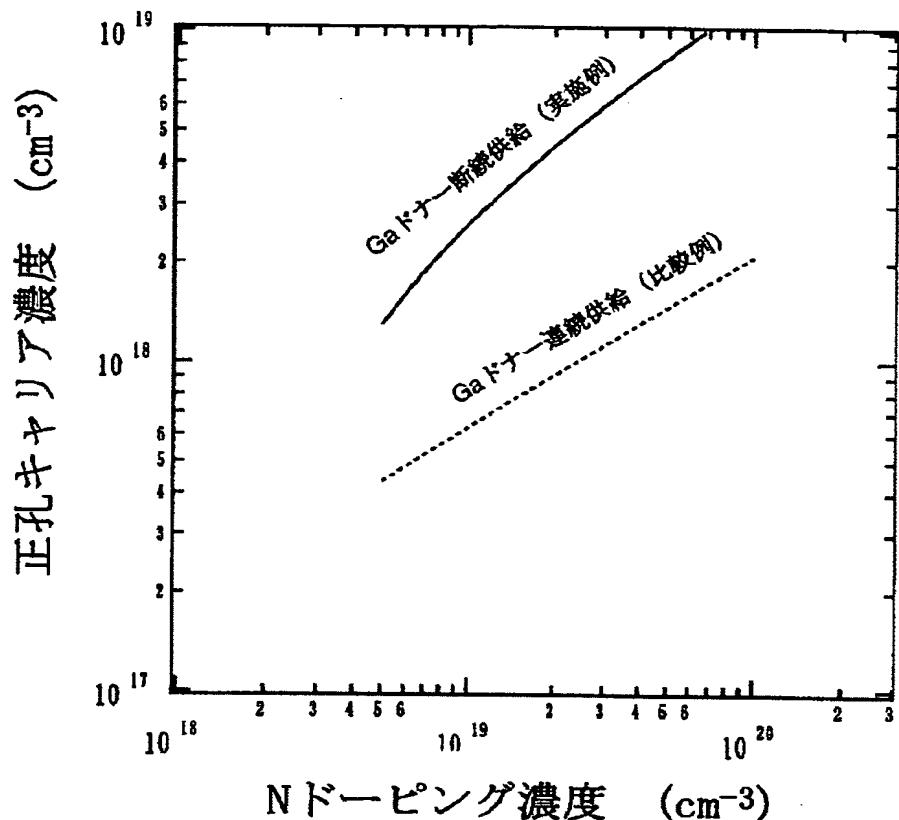
【図7】



【図8】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 川崎 雅司  
神奈川県横浜市港南区日野6-11-7-  
303

Fターム(参考) 4G077 AA03 BB07 DA03 DA05 EB01  
EB02 ED06 HA02  
5F041 AA03 AA24 CA41 CA43 CA66  
CA67  
5F045 AA05 AB22 AC19 AF09 BB04  
BB05 BB12 CA10 DA58  
5F103 AA04 BB08 BB23 BB42 DD30  
GG01 HH03 HH04 HH08 JJ01  
JJ03 KK10 LL02 RR05 RR10